

(19) REPUBLIQUE FRANCAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.227.123

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.14980

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 30 avril 1974, à 14 h 52 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 22-11-1974.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) B 32 b 17/10, 15/00.

(71) Déposant : FIRMA JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : André Casanova.

(54) Stratifié phototope et transparent.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de modèle d'utilité déposée en République Fédérale
d'Allemagne le 30 avril 1973, n. G 73 16 334.5 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne un stratifié transparent et phototrope, qui est constitué par au moins deux plaques de verre et/ou de matière plastique, entre lesquelles se trouve une couche d'une substance phototrope.

5 On appelle phototropie la propriété qu'ont certaines substances de réagir à un éclairage actinique par un accroissement de leur taux d'absorption, ce qui signifie que leur coloration devient plus foncée. Ces substances palissent à nouveau dans l'obscurité.

10 Ce phénomène de phototropie reversible doit pouvoir se reproduire aussi souvent qu'on le désire sans symptômes de fatigue.

Il est connu d'associer des matières plastiques à un verre normal pour en améliorer les caractéristiques mécaniques et thermiques. On utilise aussi des stratifiés (ou matériaux composi-
15 tes) pour affaiblir des rayonnements lumineux trop intenses.

L'affaiblissement de la lumière transmise peut être provoqué par coloration de la matière plastique dans le stratifié verre-matière plastique, ou par la différence des indices de réfraction du verre et de la matière plastique. Ces stratifiés à base de matière
20 plastique et de verre, ou de matières plastiques différentes, présentent l'inconvénient d'avoir en permanence un coefficient de transparence constant, indépendant de l'intensité du rayonnement lumineux qui les traverse. Une vitrification superficielle laisse toujours passer une proportion constante, quelle que soit la
25 raison ou le moment de la journée, du flux lumineux qu'elle reçoit.

Etant donné que la phototropie peut être considérée comme une variation reversible de la densité optique, il est tentant de chercher à réaliser des stratifiés, ou matériaux composites, phototropes. L'utilisation de matières plastiques dans lesquelles
30 sont incorporés des ingrédients phototropes d'origine minérale ou organique est connue. Il est vrai que la phototropie des matières organiques contenues dans ces matériaux diminue considérablement du fait de leur fatigue.

On connaît aussi des stratifiés dans lesquels une matière
35 organique phototrope, solide ou liquide, est placée entre deux plaques de verre non phototropes. Ces stratifiés présentent les mêmes inconvénients que les matières plastiques phototropes mentionnées ci-dessus, à base de matières phototropes organiques.

On connaît de plus des stratifiés matière plastique-verre, dans lesquels une ou plusieurs plaques de verre phototropes sont associées à d'autres verres en feuille et verres spéciaux du commerce et à une feuille de matière plastique polymère de façon à former un stratifié phototrope.

Les inconvénients de ces ensembles sont : les prix élevés des verres spéciaux, la faible stabilité chimique qui se manifeste fréquemment ainsi que les difficultés technologiques de fabrication des stratifiés phototropes bombés.

10 La présente invention remédié à tous ces inconvénients.

Dans les nouveaux stratifiés phototropes et transparents à base de matière plastique et de verre ou de matière plastique et matière plastique, une ou plusieurs plaques de verre en feuilles du commerce, de verre spécial et de matière plastique sont associées

15 à une ou plusieurs feuilles de matière plastique, par exemple de polyvinylbutyrate de manière à former un ensemble stratifié.

Au moins une de ces plaques ou feuilles est recouverte d'une couche phototrope de matière minérale. Ces couches phototropes ont, comme les ensembles phototropes monoblocs connus, la propriété d'avoir 20 une transparence qui diminue sous l'action d'un rayonnement actinique. Lorsqu'on supprime le rayonnement excitateur, les couches phototropes se régénèrent et la transparence originelle est établie.

Les couches phototropes selon l'invention peuvent être constituées par des matières minérales phototropes quelconques ; 25 on obtient des résultats particulièrement bons avec des couches qui sont constituées par des cations argent et cuivre ainsi que des anions halogène. Pour abaisser les prix de revient ou pour réaliser une sensibilisation spectrale, on peut ajouter à ces couches jusqu'à 30 atomes pour 100 d'ingrédients auxiliaires.

30 Le dessin annexé fera mieux comprendre comment l'invention peut être exécutée.

Les figures 1 à 4 représentent schématiquement des stratifiés réalisables.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

35 Exemple 1.-

Le stratifié représenté sur la figure 1 est un stratifié phototrope matière plastique-verre. Il est constitué par une plaque de verre A d'aire voisine de 1 m^2 , d'épaisseur 3 mm, avec une

transparence de 92%, un indice de réfraction de 1,49, une température de transition vitreuse de 480°C et un coefficient linéaire de dilatation $\alpha = 92 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Une face de la plaque de verre est recouverte d'une couche phototrope S qui est constituée par 40,85% en poids de CuCl et 59,15% en poids d'AgCl et qui est déposée par vaporisation sous 10^{-5} torr, sous une épaisseur de 350 nm. Une feuille en polyvinylbutyrate B élastique, de 0,4 mm d'épaisseur, ramollie pendant cinq minutes dans du phtalate diéthylique est collée sur la couche S et une plaque de verre A', ayant les mêmes 10 caractéristiques et dimensions que la couche A, est collée sur cette feuille B.

Ce stratifié phototrope à base de verre et de matière plastique a, à l'état non irradié, une teinte gris bleu, avec une transparence, au départ, de 65%. Après une exposition à un rayonnement actinique d'une durée de 15 mn, ce stratifié a une teinte bleu foncé, avec une transparence à saturation de 23%. La période (grandeur qui est proportionnelle à la demi-vie) de sa régénération est voisine de 5 mn.

Exemple 2.-
Le stratifié représenté sur la figure 2 est aussi un stratifié à base de verre et de matière plastique. Il est constitué par une feuille B de polyvinylbutyrate de 0,4 mm d'épaisseur, avec une couche phototrope S contenant 65,48% en poids d'AgBr et 34,52% en poids de CuBr, qui est déposée par vaporisation sous 10^{-5} torr et dont l'épaisseur est de 400 nm. Cette feuille est placée entre deux plaques de verre A et A' d'aire 1 m^2 et de 4 mm d'épaisseur, avec une transparence de 93%, une température de transition vitreuse de 520°C et un coefficient de dilatation linéaire α égal à $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Les plaques de verre sont en verre étiré et ont été traitées au préalable pendant 1 mn, pour augmenter l'adhérence, par du méthylate de silicium. La teinte de ce stratifié, lorsqu'il n'a pas été exposé à la lumière, est vert olive, avec une transparence au départ de 68%. Après une exposition d'une durée de 15 mn à un rayonnement actinique, ce stratifié a une teinte brun verdâtre, avec une transparence à saturation de 43%. La période de la régénération est de 150 minutes.

Exemple 3.-
Le stratifié représenté sur la figure 3 est un stratifié

matière plastique-verre, constitué par une plaque de verre A, d'aire 1 m^2 et de 3 mm d'épaisseur, avec une transparence de départ de 94%, un indice de réfraction de 1,523, une température de transition visqueuse, de 480°C et un coefficient de dilatation linéaire α de $92 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, qui est enduite sur une face, par trempage, d'une couche phototrope S, de 300 nm d'épaisseur ayant la composition ci-après : 61,68% en poids d'AgBr, et 38,32 % en poids de CuBr. Une feuille B de polyvinylbutyrate colorée en vert, traitée au préalable comme dans l'exemple 1, de 0,4 mm d'épaisseur, 10 est collée sur la face de A recouverte par la couche S.

15 Ce stratifié matière plastique-verre a, lorsqu'il n'a pas été exposé à la lumière, une teinte verte pour une transparence, au départ, de 58% et, après une exposition d'une durée de 15 mn à une lumière actinique, devient gris verdâtre et acquiert une transparence à saturation de 22%. La période de la régénération est de 25 minutes.

Exemple 4.-

20 Le stratifié représenté sur la figure 4 est du type matière plastique-verre, dans lequel une feuille B de polyvinylbutyrate, d'aire 1 m^2 et d'épaisseur 0,4 mm, recouverte par vaporisation sous 10^{-5} torr d'une substance phototrope S de composition 65,48% en poids d'AgBr et 34,52% en poids de CuBr, est associée à une plaque polie de verre filtrant GL 30 A d'aire 1 m^2 et d'épaisseur 2 mm.

25 La feuille B est collée, du côté de la couche phototrope, sur la plaque de verre filtrant GL 30, dont la transparence est de 75%, l'indice de réfraction de 1,530 et le coefficient de dilatation linéaire α de $130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$. Ce stratifié à une teinte brun vert à l'état non irradié. Sa transparence, au départ, est de 30 60%. Au bout de 15 mn d'exposition à un rayonnement actinique, sa transparence à saturation est de 17%, et sa teinte est devenue olive foncé. La période de la régénération est de 40 minutes.

Exemple 5.-

35 Le stratifié est constitué, cette fois, uniquement par des matières plastiques. Une plaque A en un polyméthacrylate d'aire 1 m^2 et d'épaisseur 5 mm est recouverte d'une couche S en une matière phototrope semblable à celle de l'exemple 1, elle-même recouverte d'une feuille B de polyvinylbutyrate et d'une couche

additionnelle A' en polyméthacrylate, réalisant ainsi un stratifié.

Les plaques de polyméthacrylate ont un indice de réfraction de 1,5 et une transparence de 90%.

Lorsqu'il n'a pas été exposé à la lumière le stratifié a 5 une teinte brun clair, pour une transparence, au départ, de 65%. Après une exposition d'une durée de 15 mn à un rayonnement actinique, la transparence à saturation est voisine de 20%. Ce stratifié a une teinte brun foncé et une période de régénération de 25 minutes.

10 Exemple 6.-

Il encore, le stratifié est constitué uniquement par des matières plastiques.

Une plaque A en polyméthacrylate est collée à une feuille B de polyvinylbutyrate de 0,4 mm d'épaisseur sur laquelle a été 15 déposée par vaporisation une couche S phototrope semblable à celle de l'exemple 4, de telle manière que la couche déposée sur la feuille B soit en contact avec la plaque A.

Ce stratifié a une couleur verte, pour une transparence de 78% au départ. Après une exposition d'une durée de 15 mn à un 20 rayonnement actinique, le stratifié a une teinte brun vert, avec une transparence à saturation de 22%. La période de la régénération est de 50 minutes.

REVENDICATIONS

1. Stratifié phototrope, transparent à la lumière, caractérisé en ce qu'il est constitué par au moins deux plaques de verre et/ou de matière plastique, entre lesquelles est intercalée une 5 couche d'une matière phototrope minérale.
2. Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de matière minérale phototrope est recouverte d'une feuille de matière plastique.
3. Stratifié selon l'une des revendications 1 et 2, 10 caractérisé en ce que les plaques ou feuilles de verre et/ou de matière plastique sont teintées.
4. Stratifié selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche phototrope minérale est constituée par de l'argent, du cuivre et des halogènes.
- 15 5. Stratifié selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche phototrope est constituée par 4 à 60 atomes % d'argent, 2 à 60 atomes % de cuivre et 15 à 87 atomes % de chlore ou de brome.

Fig.1

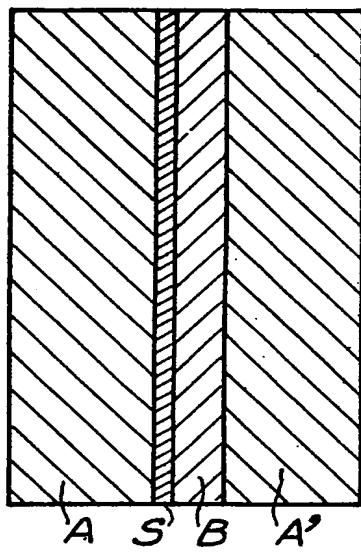


Fig.2

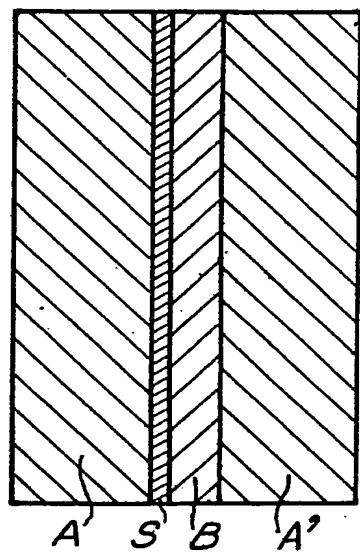


Fig.3

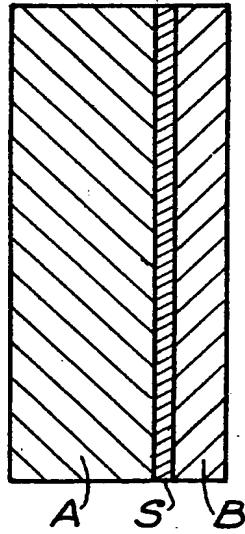


Fig.4

